

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-152311

(43)Date of publication of application : 09.06.1998

(51)Int.Cl.

C01B 31/02
D01F 9/145
H01M 4/02
H01M 4/58

(21)Application number : 09-257100

(71)Applicant : PETOCA:KK

(22)Date of filing : 22.09.1997

(72)Inventor : YAMAZAKI NORIMUNE
EJIRI HIROSHI

(30)Priority

Priority number : 08271322 Priority date : 24.09.1996 Priority country : JP

(54) SURFACE GRAPHITIZED CARBON MATERIAL, ITS PRODUCTION AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a surface graphitized carbon material having characteristics of carbon material of high charge and discharge capacity, excellent low-temperature characteristics and formation of a negative electrode of ready indication of residual capacity showing in the case of use for a negative electrode for a lithium ion secondary battery due to possession of graphitic surface and carbonaceous inner part and to provide a method for producing the carbon material.

SOLUTION: This surface graphitized carbon material comprises a graphitic surface and a carbonaceous inner part. The surface graphitized carbon material can be prepared by bringing a carbon material into contact with a metal having a graphitizing catalytic action or its compound, making the metal or the compound exist on the surface of the carbon material and graphitizing the surface in an inert gas atmosphere at 300° C to 1,500° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-152311

(43)公開日 平成10年(1998) 6月9日

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 1 B 31/02

1 0 1

C 0 1 B 31/02

1 0 1 Z

D 0 1 F 9/145

D 0 1 F 9/145

H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 4/02

D

4/58

4/58

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平9-257100

(22)出願日 平成9年(1997) 9月22日

(31)優先権主張番号 特願平8-271322

(32)優先日 平8(1996) 9月24日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000137030

株式会社ベト力

東京都千代田区紀尾井町3番6号

(72)発明者 山 崎 典 宗

茨城県鹿島郡神栖町東和田4番地 株式会

社ベト力内

(72)発明者 江 尻 宏

茨城県鹿島郡神栖町東和田4番地 株式会

社ベト力内

(74)代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54)【発明の名称】 表面黒鉛化炭素材、その製造方法、およびそれを用いたリチウムイオン二次電池用負極

(57)【要約】

【解決手段】 表面が黒鉛質であり、内部が炭素質である表面黒鉛化炭素材。このような表面黒鉛化炭素材は、炭素材を、黒鉛化触媒作用を有する金属またはその化合物と接触させ該炭素材の表面に該金属またはその化合物を存在させ、不活性ガス雰囲気下、300℃～1500℃の温度で表面黒鉛化処理して調製することができる。

【効果】 黒鉛質の表面と、炭素質の内部とを有しているため、リチウムイオン二次電池用負極に用いた場合、充放電容量が高く、低温特性に優れ、かつ残存容量表示が表示し易い負極を得られるという炭素材の特性を有するとともに、充放電容量のサイクル劣化が少ない負極を得られるという黒鉛材の特性をも有している。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面が黒鉛質であり、内部が炭素質である表面黒鉛化炭素材。

【請求項2】 レーザラマン分光分析により表面部のラマンスペクトルの光強度を測定した場合、 1480cm^{-1} 付近に表れる谷間の強度の 1600cm^{-1} 付近に表れるピークの強度に対する比 (I_{1480}/I_{1600}) が、0.45以下である請求項1記載の表面黒鉛化炭素材。

【請求項3】 炭素材は、表面が黒鉛化されたミルド化ピッチ系炭素繊維である請求項1記載の表面黒鉛化炭素材。

【請求項4】 炭素材を、黒鉛化触媒作用を有する金属またはその化合物と接触させて該炭素材表面に該金属またはその化合物を存在させ、不活性ガス雰囲気下、 $300^{\circ}\text{C}\sim 1500^{\circ}\text{C}$ の温度で熱処理して、表面が黒鉛質でありかつ内部が炭素質である表面黒鉛化炭素材を調製することを特徴とする表面黒鉛化炭素材の製造方法。

【請求項5】 炭素材が、炭素源有機材料を $400^{\circ}\text{C}\sim 1500^{\circ}\text{C}$ の温度で炭化処理して調製される請求項4記載の表面黒鉛化炭素材料の製造方法。

【請求項6】 炭素材として、ピッチ繊維を $400^{\circ}\text{C}\sim 1500^{\circ}\text{C}$ の温度で炭化処理し、次いでミルド化して調製されるミルド化ピッチ系炭素繊維を用いる請求項4記載の表面黒鉛化炭素材料の製造方法。

【請求項7】 請求項1または2記載の表面黒鉛化炭素材を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】 本発明は新規な炭素材、その製造方法およびそれを用いたリチウムイオン二次電池用負極に関し、更に詳しくは、充放電容量が大きく、低温特性に優れ、残量表示が容易であり、且つ充放電容量のサイクル劣化がないリチウムイオン二次電池用負極を製造可能とする表面黒鉛化炭素材、その炭素材の製造方法、およびその炭素材を用いたリチウムイオン二次電池用負極に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】 例えば、携帯電話やノートパソコン等の電子機器の小型化に伴い、その電源となる二次電池の小型化および軽量化への要請は年々大きくなり、その性能の向上も求められている。特に、リチウムに代表されるアルカリ金属を負極活物質として用いた二次電池は、高エネルギー密度及び高起電力である他、非水電解液を用いるために動作温度範囲が広く長期保存性に優れ、さらに軽量小型である等の多くの利点を有している。

【0003】 しかし、リチウムイオン二次電池の負極として金属リチウムを用いると、電池の充放電を繰り返すことにより、リチウム金属表面にデントライトが生成す

る場合がある。そして、これが成長すると正負電極間を隔てるセパレーターを貫通して正極と接触することにより短絡を起こすことがあるという問題があった。

【0004】 一方、近年では、リチウムイオンを吸蔵する炭素系材料（炭素材或いは黒鉛材）を負極に用いることにより、前記デントライトの発生を防止できることが明らかとなり、炭素系材料が、最も期待できる二次電池用負極の材料として、精力的に研究されている。

【0005】 ところで、一般に炭素系材料は黒鉛構造の発達程度により、炭素材と黒鉛材とに分類される。リチウムイオン二次電池用の負極材として従来用いられる炭素材としては、石炭などの天然材料に加えて、コークスなどの石炭系炭素材、PAN系炭素繊維等の高分子化合物系炭素繊維、黒鉛化されていないピッチ系炭素繊維、ピッチ系球状炭素材を挙げることができる。

【0006】 これらの炭素材は、主に不定型炭素からなり、含有される黒鉛結晶子のサイズが小さく、かつ結晶の配列が乱れており、焼成温度によっては、黒鉛材に比較して、大きな充放電容量の負極が得られる場合がある。また、このような負極を用いたリチウムイオン二次電池は、放電終了時にゆっくりと電位が変化するため、この電位変化に基づいて残存容量表示が可能であり、かつ黒鉛質材料に比較し低温特性に優れているという特性も有している。

【0007】 しかしながら、これら炭素材からなる負極を二次電池に用いた場合には、充放電サイクルの繰り返しにより、充放電容量が大きく低下するという問題があった。

【0008】 一方、黒鉛材としては、天然黒鉛などの天然材料に加えて、人工黒鉛、上記炭素繊維および球状炭素材を黒鉛化してなる黒鉛繊維および球状黒鉛材等、様々な人工材料の使用が提案されている。

【0009】 これらの黒鉛材は、黒鉛結晶子が大きく発達しており、結晶の配列に乱れが少なく、結晶子間に炭素原子6に対しリチウム原子1の割合で規則正しく吸蔵配列されると言われている。このような黒鉛材からなるリチウムイオン二次電池用負極は、充放電サイクルの繰り返しによる充放電容量変化が小さいという利点がある。

【0010】 黒鉛材を用いたリチウムイオン二次電池用負極は、上述したリチウム原子吸蔵配列に基づく理論容量が 372mAh/g となる。しかしながら、従来の黒鉛材を用いた負極では、その実質容量はこの理論容量に達するに至っておらず、炭素材を用いた場合と同等の充放電容量を実現することが困難であった。

【0011】 また、黒鉛材を用いた負極では、放電終了の際の電位変化が急激であり、残存容量表示が困難であるという問題もあった。そこで、リチウム二次電池用の負極として用いた場合に、充放電容量が大きく、低温特性に優れ、かつ残存容量表示が可能となるという炭素材

の特性と、充放電容量のサイクル劣化が少ないという黒鉛材の特性とを同時に有した二次電池用負極のための炭素系材料の開発が種々検討・研究されている。

【0012】例えば、特開平1-221859号公報では、粉碎コークスを、不活性ガス気流中または真空中で且つ黒鉛化しない温度で加熱処理することが検討されている。しかしながら、このような粉碎コークスの不活性ガス中または真空中での加熱処理に関しては、本発明者等も検討したが、サイクル劣化を大きく改善するためには、比較的高温で加熱処理することが要求され、本来炭素材が持つ高容量特性自体が大きく低下するということが判明した。

【0013】特開平7-335263号公報では、Ni、Cuなどの金属で被覆された黒鉛粉末からペーストを調製し、このペーストでチタンなどの金属板を被覆し、乾燥してリチウム二次電池用負極とし、容量劣化を制御することが検討されている。しかしながら、容量のサイクル劣化を改善するために黒鉛粉末に金属を添加すると、負極の重量が増加し電池としての単位重量当たりの容量が大きく低下することになり、実用的ではないという問題があった。

【0014】また、特開平7-85862号公報、特開平8-69798号公報、特開平9-63584号および特開平9-63585号には、メソフェーズピッチを紡糸して得たピッチ繊維を所望により軽度炭化し、次いでミルド化した後、炭化及び黒鉛化したミルド化黒鉛繊維を含むリチウム二次電池用負極が開示されている。この負極によれば、高電流密度での充放電が可能であり、高充放電容量を有し、しかも充放電時に電解液が分解されることが少ないという特性を有している。しかしながら、このようなミルド化黒鉛繊維を単独で用いた場合には、放電終了の際の電位変化が急激であり、かつ炭素材を用いた場合と同等またはそれ以上の充放電容量を有する負極を実現するには至っていない。

【0015】そこで、各種炭素材および黒鉛材の各々の欠点を相互に補完し合う目的で、種々の炭素材同士、黒鉛材同士、あるいは黒鉛材と炭素材とを混合使用することが研究・検討されている。

【0016】例えば、特開平6-111818号公報には、球状の黒鉛粒子と黒鉛化炭素短繊維（気相成長炭素繊維を黒鉛化したもの）とを適当量混合して得た電極シート（負極）は、その導電性が向上して高容量が発現でき、また、電極強度も向上し、炭素材の脱落や集電基体からの脱落などが防止でき、サイクル寿命が延長できることが開示されている。しかしながら、条件によっては放電容量が低下し、混合の効果が不十分であった。

【0017】特開平5-283061号公報には、炭素粒子と炭素繊維とを複合化して負極とすることで、導電性が向上し、かつバルキーな構造となるため気孔を通じ電解液の拡散が向上するため、充放電速度、出力密度

及びサイクル特性に優れたリチウム二次電池が得られることが開示されているが、放電容量が270mAh/gと低く今だ不十分なものであった。

【0018】特開平3-129664号公報には、微細繊維状黒鉛の繊維間に有機高分子材料の炭素質物質を担持させた複合材料を負極に用いることで、電極の充填密度を上げ、放電時の電圧平坦性や充放電サイクル特性を良くし、更にエネルギー密度が向上することが開示されているが、初回の充放電効率が67%と低く、初回で不活性化するリチウムが多く実用的でなかった。

【0019】特開平6-150931号公報には、ピッチ系炭素繊維の炭素材に、無定形粒状の黒鉛材を混合することにより、炭素材の欠点である導電性の改善と、黒鉛材の欠点である充放電速度の向上と、サイクル特性の改善を図ろうとする試みが開示されているが、放電容量は依然として200mAh/g程度と低いものである。

【0020】特開平7-161347号公報には、高温で炭化された比抵抗の小さい高結晶性PAN系炭素繊維と、低温で炭化された比抵抗の大きな低結晶性PAN系炭素繊維とを、等量混合することにより、両者の欠点をそれぞれ補充し、高い放電容量を有し、且つ初期容量損失が低い負極材を与えることが開示されているが、初期放電容量が240mAh/g程度とまだ低く、また初期充放電効率が依然として55%程度と低く、実用に耐えるものでなかった。

【0021】特開平7-192724号公報には、天然又は合成黒鉛粉末と難黒鉛化炭素材料及び／又は易黒鉛化炭素材料のような炭素材粉末との共存体（混合体）が、黒鉛の高真密度と炭素材のリチウムイオンの高速拡散性を兼備して、高い充放電性と正極の安定性を損わない特徴を有することが開示されている。しかしながら、ここで負極材として挙げられている黒鉛粉末は、天然黒鉛、有機材料を炭素化しさらに高温熱処理し得られる人造黒鉛であり、またその炭素材粉末との共存体における負極材の電池特性は、断続充放電という特殊な操作で発現されており、一般的ではない。

【0022】本発明者等は、このような従来技術に伴う問題点を解決すべく種々検討・研究した結果、炭素材を特定の金属化合物の共存下で特定温度にて熱処することにより、内部は炭素質であり、かつ表面が黒鉛化された新規炭素材を調製でき、この炭素材を負極として用いることで、充放電容量が大きく、低温特性に優れ、かつ残存容量表示が表示し易く、さらには優れた充放電容量のサイクル特性を有する二次電池を得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0023】

【発明の目的】本発明は、リチウムイオン二次電池用負極に用いた場合に、充放電容量が大きく、低温特性に優れ、かつ残存容量表示が可能となるという炭素材の特性と、充放電容量のサイクル劣化が少ないという黒鉛材の

特性とを同時に有し、したがって二次電池用負極の材料として好適な炭素材、その製造方法およびその炭素材を用いたリチウムイオン二次電池用負極を提供することを目的としている。

【0024】

【発明の概要】本発明に係る表面黒鉛化炭素材は、表面が黒鉛質でありかつ内部が炭素質であることを特徴とする。

【0025】このような構成を有する本発明に係る表面黒鉛化炭素材は、レーザーラマン分光分析により表面部のラマンスペクトルの強度を測定した場合、1480cm⁻¹付近に表れる谷間の強度の1600cm⁻¹付近に表れるピークの強度に対する比(I_{1480}/I_{1600})が、0.45以下、特に0.41以下であり、かつ炭素材全体としては、表面が黒鉛化されていない従来の炭素材と同様の解析X線回折パターンを示す。

【0026】本発明に係る表面黒鉛化炭素材は、上記構成を有する限り、特にその原料、形状および大きさ等を特に限定されないが、表面が黒鉛化されたミルド化ピッチ系炭素繊維であることが特に好ましい。

【0027】本発明に係る表面黒鉛化炭素材の製造方法は、炭素材を、黒鉛化触媒作用を有する金属またはその金属化合物と接触させて該炭素材の表面に該金属またはその化合物を存在させ、不活性雰囲気下、300℃~1500℃の温度に加熱して、表面が黒鉛質でありかつ内部が炭素質である表面黒鉛化炭素材を調製することを特徴とする。

【0028】本発明に係る表面黒鉛化炭素材の製造方法では、前記炭素材としては、炭素源有機材料を400℃~1500℃の温度で炭化処理した炭素材が好ましい。また、本発明の方法では、前記表面黒鉛化処理において、炭素材として、ピッチ繊維を前記炭化処理した後にミルド化したミルド化ピッチ系炭素繊維を用いることが好ましい。

【0029】本発明に係るリチウム二次電池用負極は、上記表面黒鉛化炭素材を含むことを特徴とする。

【0030】

【発明の具体的説明】本発明に係る表面黒鉛化炭素材は、表面が黒鉛質であり、内部が炭素質であることを特徴としている。

【0031】なお、本明細書において、炭素質であるとは、主に不定型炭素からなり、含有される黒鉛結晶子のサイズが小さく、かつ結晶の配列が乱れていると言う炭素材としての組織を有する炭素系材料であることを意味し、黒鉛質であるとは、黒鉛結晶子が大きく発達しており、結晶の配列に乱れが少ないという黒鉛材としての組織を有する炭素系材料であることを意味する。

【0032】このような構造を有する本発明に係る表面黒鉛化炭素材は、光源にArイオンレーザー(波長514.5nm)を用いたレーザーラマン分光分析により表

面部のラマンスペクトルの光強度を測定した場合、1480cm⁻¹付近に表れる谷間の強度の、1600cm⁻¹付近のピークの強度に対する比(I_{1480}/I_{1600})が、0.45以下、特に0.41以下であり、黒鉛材と同様の値を示す。

【0033】一般に、レーザーラマン分光分析により炭素系材料のラマンスペクトルを測定すると、1600cm⁻¹と1350cm⁻¹付近に2つのラマンバンド(光強度ピーク)が観察されるが、炭素材の黒鉛化が進行するに従い、以下のような変化が同時に進行する。

【0034】① 1600cm⁻¹付近のバンドが低波数側にシフトする。

② 1350cm⁻¹付近のバンドの強度が減少する。

③ 2つのバンドの幅が次第に狭くなり2つのバンドの間の谷の部分(光強度の谷間:1480cm⁻¹付近)の強度が減少する。

【0035】しかしながら、結晶構造が乱れた炭素質の内部を有する本発明の表面黒鉛化炭素材では、表面部の黒鉛化に伴い③の変化が主に起こり、1480cm⁻¹付近の谷間の1600cm⁻¹付近のピークに対する光強度比(I_{1480}/I_{1600})が上述の特定の値を示すこととなる。

【0036】なお、強度比(I_{1480}/I_{1600})が小さい程黒鉛化の度合いが進行しており、本発明の表面黒鉛化炭素材の表面の強度比は、従来の炭素材のものと比較して明らかに小さく、表面の黒鉛化の度合いが進行していることが分かる。

【0037】このような表面を有する本発明の表面黒鉛化炭素材は、内部が炭素質のままであり、表面が黒鉛化されていない従来の炭素材と同様の解析X線回折パターンを示す。

【0038】本発明の表面黒鉛化炭素材料の内部は、従来の炭素材と略同様の強度比(I_{1480}/I_{1600})を有するため、表面黒鉛化炭素材料の表面部(黒鉛質)と内部(炭素質)との境界は、深さ方向に上記レーザーラマン分光分析による測定を行うことで確認できる。

【0039】従来の表面が黒鉛化されていない炭素材は、レーザーラマン分光分析により表面部のラマンスペクトルの光強度を測定した場合の上記強度比(I_{1480}/I_{1600})が、0.48~0.80であり、X線回折結果から導かれた層間(結晶子間)距離が、3.460Å以上である。

【0040】また、従来の内部まで黒鉛化された黒鉛材は、レーザーラマン分光分析により表面部のラマンスペクトルの光強度を測定した場合の上記強度比(I_{1480}/I_{1600})が、0.45以下であり、X線回折結果から導かれた層間(結晶子間)距離が、3.35Å~3.425Åである。

【0041】本発明に係る表面黒鉛化炭素材は、上記構成を有する限り、特にその原料、形状および大きさ等を

10

20

30

40

50

特に限定されない。したがって、本発明に係る表面黒鉛化炭素材は、粒状、繊維状、ペーパー状、不織布状、フィルム状およびメソカーボンマイクロビーズのような球状等であってもよい。

【0042】しかしながら、表面黒鉛化炭素材は、リチウムイオンが入りし得る表面を大きくし、充放電速度を向上させるという観点から、粒状または繊維状、特にミルド化繊維であることが好ましい。なお、本明細書において、ミルド化繊維とは、繊維を繊維長1mm以下に切断したものを示す。

【0043】本発明において、表面黒鉛化炭素材が、ミルド化した繊維状材料、即ちミルド化表面黒鉛化炭素繊維である場合、平均粒径が10〜50μm、好ましくは10〜25μmであることが望ましい。なお、この平均粒径は、レーザー回折方式による粒度分布から算出することが可能である。

【0044】また、ミルド化表面黒鉛化炭素繊維は、アスペクト比（繊維の直径に対する長さの比）が1〜30、好ましくは1〜20であることが望ましい。このアスペクト比は、得られたミルド化炭素繊維の抜き取り個数100個の値の平均値で示す。

【0045】本発明の表面黒鉛化炭素材は、例えばビッチ系、コークス系および合成樹脂系炭素材料、例えばビッチ系炭素繊維、PAN系炭素繊維等を用い、これら炭素材の表面を黒鉛化する処理、特に後述する特定の表面黒鉛化処理を施すことによって製造することができる。

【0046】特に、ビッチ系炭素繊維は、ビッチを紡糸してなるビッチ繊維を不融化および炭化することで、安価に大量生産でき、さらにこれをミルド化および炭化して得たミルド化炭素繊維から、上記平均粒径およびアスペクト比を有するミルド化表面黒鉛化炭素繊維を容易に調製することができる点で望ましい。

【0047】また、ビッチ系炭素繊維の原料は、石油系、石炭系および合成系ビッチのいずれであってもよく、メソフェーズビッチを含有する原料が表面の炭素に所望の黒鉛層構造を与える上で好ましく、特に100%メソフェーズビッチが特に好ましい。

【0048】以上説明した本発明に係る表面黒鉛化炭素材料は、内部が炭素材と同様の構造を保持しつつ、表面部のみの黒鉛化が促進された特異な構造を有するため、リチウムイオン二次電池用負極に用いた場合、充放電容量が高く、低温特性に優れ、かつ残存容量表示が表示し易い負極を得られるという炭素材の特性を有するとともに、充放電容量のサイクル劣化が少ない負極を得られるという黒鉛材の特性をも有している。

【0049】次に、本発明に係る表面黒鉛化炭素材の製造方法を詳述する。本発明に係る表面黒鉛化炭素材の製造方法は、炭素材を黒鉛化触媒作用を有する金属またはその化合物と接触させて該炭素材の表面に該金属またはその化合物を存在させ、次いで不活性ガス雰囲気下、特

定温度で表面黒鉛化処理して、表面が黒鉛質でありかつ内部が炭素質である表面黒鉛化炭素材を調製している。

【0050】本発明の方法において、表面黒鉛化処理に用いられる炭素材は、特にその原料、形状および大きさ等を特に限定されない。したがって例えば、炭素材は、形状、例えば粒状、繊維状、ペーパー状、不織布状、フィルム状およびメソカーボンマイクロビーズのような球状等であってもよい。

【0051】しかしながら、炭素材の形状は、表面黒鉛化処理後に得られる表面黒鉛化炭素材にほぼ完全に保存されるため、得られる表面黒鉛化炭素材のリチウムイオンが入りし得る表面を大きくし、二次電池用負極に用いた場合の充放電速度を向上させるという観点から、粒状または繊維状、特にミルド化繊維であることが好ましい。

【0052】本発明の方法で表面黒鉛化処理に用いられる炭素材は、リチウムを吸蔵できる炭素質構造を有するものであれば特に限定されず、従来よりリチウム二次電池用負極に用いられる炭素材の何れを使用してもよい。このような炭素材としては、ビッチ系、コークス系および合成樹脂系炭素材料等、例えばPAN系炭素繊維、ビッチ系炭素繊維等を例示することができる。

【0053】特に、ビッチ系炭素繊維は、安価に大量生産でき、さらにこれをミルド化して得たミルド化炭素繊維から、上記平均粒径およびアスペクト比を有するミルド化炭素繊維を容易に調製することができる点などから特に望ましい。

【0054】ここで、炭素材として好ましいビッチ系炭素繊維の製造方法について、詳述する。本発明の方法で好適に用いられるビッチ系炭素繊維は、ビッチを紡糸して得られるビッチ繊維を、不融化し、次いで比較的低温で炭化処理して調製することができる。

【0055】炭化処理に用いられるビッチ原料は、石油系、石炭系および合成系ビッチのいずれであってもよいが、不融化速度が早く、かつ表面黒鉛化処理において表面の炭素に所望の黒鉛層構造を与え得るという観点からメソフェーズビッチを含有するビッチ、特に100%メソフェーズビッチが好ましい。

【0056】ビッチ原料は、紡糸可能であれば特にその粘度を限定されないが、軟化点が低いものが、製造コスト及び安定性の面で有利であり、例えば230℃〜350℃、好ましくは250℃〜310℃の軟化点を有することが望ましい。

【0057】このようなビッチ原料を紡糸する方法は、特に限定されないが、例えばメルトスピング法、メルトブロー法、遠心紡糸法、渦流紡糸法等種々の方法を適用することができる。この内、特にメルトブロー法が好ましい。

【0058】メルトブロー法によれば、ビッチ原料が、数十ボイズ以下の低粘度で高速で吹き切りながら紡糸さ

れかつ高速冷却されるため、ビッチ繊維の生産性が高い他、ビッチ繊維に、特に所望のアスペクト比を有するミルド化繊維が得られる繊維形状を与える。また、メルトブロー法でメソフェーズビッチを紡糸すると、黒鉛化処理によって、黒鉛層面が繊維軸に平行に配列し、リチウムイオンが吸蔵されやすい表面を形成できるという点でも有利である。

【0059】このようなメルトブロー法において、紡糸孔は、通常0.1mmΦ~0.5mmΦ、好ましくは0.15mmΦ~0.3mmΦである。紡糸速度は、毎分500m以上、好ましくは毎分1500m以上、さらに好ましくは毎分2000m以上であることが望ましい。

【0060】また、紡糸温度は、原料ビッチにより幾分変化するが、通常300℃~400℃、好ましくは300℃~380℃である。このようにして得られたビッチ繊維は、常法により不融化处理する。不融化处理としては、たとえば、二酸化窒素や酸素等の酸化性ガス雰囲気中で加熱処理する方法や、硝酸やクロム酸等の酸化性水溶液中で処理する方法、さらには、光やγ線等により重合処理する方法等を使用できる。

【0061】より簡便な不融化处理としては、空气中で加熱処理する方法であり、原料により若干異なるが平均昇温速度3℃/分以上、好ましくは5℃/分以上で、350℃程度まで昇温させながら加熱する処理を挙げることができる。

【0062】ビッチ系炭素繊維は、このようにして得られた不融化ビッチ繊維を、不活性ガス雰囲気下、400℃~1500℃、好ましくは500℃~1000℃の低温度で炭化処理して調製することができる。なお、ビッチ系炭素繊維をミルド化する場合には、炭化処理温度を、500℃~900℃とすると、ミルド化後の繊維の縦割れ防止により有利である。

【0063】熱処理温度が400℃未満では、後述の表面黒鉛化処理を実施すると、共存させる触媒作用を持つ金属または金属化合物中のその金属により、炭素材の黒鉛化が進行し易く、その結果、表層部のみに留まらず、内部構造においても、黒鉛構造が発達し、炭素質材料の特性である、初期放電容量に優れ、電池の残存容量表示がし易く、黒鉛質材料に比較し低温特性に優れている等の特徴を十分に発揮できなくなる傾向がある。

【0064】一方、熱処理温度が1500℃を越えた場合は、この段階において炭素繊維全体で黒鉛化が進行し、炭素材が持つ高充電容量特性が低下し、本発明の目的に適合しなくなる恐れがある。

【0065】このようにして得られたビッチ系炭素繊維は、これをそのまま後述の表面黒鉛化処理に用いてもよいが、この処理に先立ってミルド化することが好ましい。本発明に適したミルド化炭素繊維を効率良く生産するためには、例えばプレートを取り付けたローターを高速に回転させ、これで繊維軸に対し直角方向に繊維を寸

断する装置、例えばビクトリーミル、ジェットミル、クロスフローミル等を使用することが有効である。

【0066】ミルド化された繊維の繊維長は、ローターの回転数、プレートの角度及びローターの周辺に取り付けられたフィルターの目の大きさ等を調整することによりコントロールすることが可能である。

【0067】ビッチ系炭素繊維のミルド化には、ヘンシェルミキサーやボールミル、磨潰機等による方法もあるが、これらの方法によると繊維の直角方向への加圧力が働き、繊維軸方向への縦割れの発生が多くなり好ましくない。また、この方法はミルド化に長時間を要し、適切なミルド化方法とは言い難い。

【0068】このようにして得られたミルド化ビッチ系炭素繊維は、平均粒径が10~50μm、アスペクト比が1~30、特に1~20以下であることが望ましい。これら平均粒径およびアスペクト比は、最終製品である表面黒鉛化炭素繊維に保存される。

【0069】本発明の方法では、以上説明したビッチ系炭素繊維を含む種々の炭素材を、特定の金属またはその化合物の共存下、特定の温度で熱処理して表面黒鉛化炭素材を製造している。

【0070】本発明の表面黒鉛化処理で用いられる金属は、炭素材の黒鉛化促進に対し触媒作用を有する金属であり、例えば、ニッケル、コバルト、鉄、マンガン等を例示できる。この内、入手の容易性およびコストの面から、ニッケルが好ましい。

【0071】これら特定の金属を含む金属化合物としては、例えばニッケルアセチルアセトナート、コバルトアセチルアセトナート、鉄アセチルアセトナート等の金属アセチルアセトナート；硝酸ニッケル、硝酸コバルト、硝酸鉄などの硝酸塩；塩化ニッケル、塩化コバルト、塩化鉄等の塩化物及びそれらの水和物などが挙げられ、これらは単独で用いても、適宜混合して用いてもよい。

【0072】本発明の方法では、このような金属または金属化合物を、炭素材と共に熱処理するに先立って、予め炭素材と接触させてこの炭素材表面に存在させている。金属化合物を炭素材表面に存在させるには、これらを溶媒に溶解して金属化合物溶液を調製し、この溶液中に炭素材を分散した後に溶媒を除去することにより、炭素材表面に金属化合物を均一に吸着または付着させることが、触媒と炭素材表面との均一な接触を実現する上で望ましい。

【0073】溶媒は、炭素材を溶解せず、かつ炭素材に対して不活性な溶媒から、使用する金属化合物に応じて適宜選択される。また、溶媒は、表面を溶液で被覆された炭素材から除去し易い、比較的低温の溶媒であることが望ましい。このような溶媒としては、水、および有機溶媒、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、ブチルメチルケトン、イソプロピルメチルケトンなどのケトン類、エタノール、プロパノール

11

ル、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノールなどのアルコール類、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の炭化水素類、およびテトラヒドロフランなどのエーテル類などを例示できる。

【0074】一方、金属または金属化合物の粉体を、触媒として直接炭素材と混合して用いることも可能であるが、均一な炭素材と触媒粉体との接触が不十分な場合は、炭素材表面全体にわたって均一な触媒効果を得ることができなくなる恐れがある。また、均一な接触を得ようと超微粒子の金属粉を用いると、金属粉の凝集性が強く、均一な分散混合が困難となり、かえって均一な接触が得られなくなる他、更には金属粉の表面活性による発火が起こる場合がある。

【0075】このような金属または金属化合物は、処理する炭素材の粒子径にもよるが、リチウムイオン二次電池用に好ましい平均粒径(10~50 μ m)を考慮すると、炭素材100重量部に対し、金属重量換算で、1~30重量部、好ましくは3~20重量部である。

【0076】上記添加量が1重量部未満では、金属または金属化合物で炭素材表面を十分に被覆できないことから、充分な触媒効果が得られない恐れがあり、またその添加量が30重量部を越えると、触媒効果は変わらず製造コストが高くなるので好ましくない。

【0077】本発明の表面黒鉛化処理では、以上説明したように金属または金属化合物を表面に存在させた炭素材を、不活性ガス雰囲気下、300℃~1500℃、好ましくは500℃~1200℃の温度で熱処理して表面黒鉛化炭素材を製造している。

【0078】このような表面黒鉛化処理では、炭素材表面に存在する金属、または金属化合物由来の還元された金属が炭素材表面に触媒作用を及ぼし、表面部分の黒鉛化を促進する。熱処理温度が300℃未満では、処理時間が長くなったり、充分な黒鉛化が実現できなくなるために所望の充放電リサイクル特性が得られなくなる。特に金属化合物を用いた場合には金属還元速度が低下してこの傾向が甚だしい。一方、熱処理温度が1500℃を超えると、処理コストが増すと共に、黒鉛化が大きく進行し、内部まで高度に黒鉛化が進行することとなり、充放電容量が低下する。

【0079】このような表面黒鉛化処理された表面黒鉛化炭素材は、使用した金属または金属化合物から還元された金属を含み、この金属は電池の容量に寄与することなく負極電極重量を増加させる。したがって、特に金属化合物添加量が多い場合は、後処理で取り除くことが望ましい。

【0080】このような金属の除去は、例えば、金属を溶解する酸、例えば希塩酸或いは希硝酸等の無機酸の水溶液に、得られた表面黒鉛化炭素材を浸漬し、金属を溶出することで行なうことができる。

12

【0081】本発明に係る負極は、以上説明した方法で調製することが可能な本発明に係る表面黒鉛化炭素材を含んでおり、通常的手法により製造することが可能である。また、本発明に係る負極は、銅、ニッケル等の金属板または金属箔からなる集電体を有していてもよい。

【0082】このような負極は、例えば、以下の方法で製造することができる。

(1) 表面黒鉛化炭素材をポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレンおよびポリフッ化ビニリデン等の適量のバインダーと混合し、プレスローラーにより厚さ10~100 μ m程度のシートとし、次いで厚さ10~50 μ m程度の銅、ニッケル等からなる金属箔上の片面または両面に圧着し、厚さ50~200 μ m程度のシート状物とする。

(2) 表面黒鉛化炭素材をポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレンおよびポリフッ化ビニリデン等の適量のバインダーと混合し、有機溶媒あるいは水性溶媒を用いてスラリーとし、上記金属箔の片面または両面に塗布・乾燥し、厚さ50~200 μ m程度のシート状物とする。

【0083】本発明に係る負極は、公知の固体電解質または電解液、および正極と組み合わせて、リチウムイオン二次電池に好適に使用できる。この内、電解質を非プロトン性の誘電率が高い有機溶媒に溶解した有機電解液が特に好ましい。このような有機溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、4-メチル-ジオキソラン、アセトニトリル、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート等を挙げることができる。これらの溶媒は単独で用いても適宜混合して用いてもよい。

【0084】また、電解質としては、安定なアニオンを生成するリチウム塩、例えば、過塩素酸リチウム、ホウフッ化リチウム、六塩化アンチモン酸リチウム、六フッ化アンチモン酸リチウム、六フッ化リン酸リチウム等が好適であり、これらの電解質は単独で用いても、適宜混合して用いてもよい。

【0085】正極材としては例えば、酸化クロム、酸化チタン、酸化コバルト、五酸化バナジウム等の金属酸化物や、リチウムマンガン酸化物(LiMn₂O₄)、リチウムコバルト酸化物(LiCoO₂)、リチウムニッケル酸化物(LiNiO₂)等のリチウム金属酸化物等が挙げられる。

【0086】これらの負極と正極の間にはセパレーターとして、合成繊維製またはガラス繊維製の不織布、織布やポリオレフィン系多孔質膜、ポリテトラフルオロエチレンの不織布等を設ける。

【0087】前記正極、電解液、セパレーター、集電体、ガasket、封口板、ケース等の構成要素と本発明により得た負極とを用い、通常の方法に従って円筒形、

10

20

30

40

50

角形或いはボタン型等の形態のリチウムイオン二次電池に組み立てることができる。

【0088】なお、電池の形態に組むことなく、容易に電池としての特性を評価するために、本発明により得た負極を、リチウム金属からなる正極および参照極と共に用いた三極セルとすることもできる。

【0089】

【発明の効果】本発明に係る表面黒鉛化炭素材は、表面が黒鉛質であり、内部が炭素質であるため、リチウムイオン二次電池用負極に用いた場合、充放電容量が高く、低温特性に優れ、かつ残存容量表示が表示し易いという炭素材の特性と、充放電容量のサイクル劣化が少ないという黒鉛材の特性とを同時に有している。

【0090】本発明に係る表面黒鉛化炭素材の製造方法は、炭素材を、黒鉛化触媒作用を有する金属および／またはその金属化合物の共存下、300℃～1500℃の温度で表面黒鉛化処理しているため、該炭素材の表面が優先的に黒鉛化されることとなり、表面が黒鉛質でありかつ内部が炭素質である表面黒鉛化炭素材を容易かつ効率的に製造することができる。

【0091】本発明に係る負極によれば、上記表面黒鉛化炭素材を含んでいるため、充放電容量が高く、低温特性に優れ、残存容量表示の表示が可能である他、充放電容量のサイクル劣化が少ないリチウムイオン二次電池を提供することができる。

【0092】

【実施例】以下実施例及び比較例に基づいて、本発明を更に具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

【0093】

【実施例1】メソフェーズピッチを出発原料として、公知の方法により熔融紡糸してピッチ繊維フェルトを調製し、これを不融化した後、得られた不融化ピッチ繊維フェルトを650℃で炭化して、目付400g/m²の炭素繊維フェルトを製造した。

【0094】この炭素繊維フェルトを、ジェットミル粉砕機で粉砕し、平均粒径17.3μm、アスペクト比2.3のミルド化炭素繊維(D)を得た。ニッケル(II)アセチルアセトナート2水和物(Ni(C₅H₇O₂)₂·2H₂O)0.50gをメチルエチルケトン200gに溶解した。得られた溶液にミルド化炭素繊維(D)を2.00g添加し攪拌した後、溶液から分離したミルド化炭素繊維(D)から溶媒を乾燥除去して、ミルド化炭素繊維(D)100重量部に対して、ニッケル重量換算にて5重量部の量でニッケル(II)アセチルアセトナートを含むミルド化炭素繊維の混合物を得た。

【0095】次に、この混合物を、窒素雰囲気下、1000℃で10hr熱処理した後、5%塩酸水溶液にてニッケルを溶出させてミルド化表面黒鉛化炭素繊維を得た。得られたミルド化表面黒鉛化炭素繊維の表面の黒鉛化の

度合いを、光源にArイオンレーザー(波長514.5nm)を用いたレーザーラマン分光分析により測定した。1480cm⁻¹付近の谷部分の強度と1600cm⁻¹付近のラマンバンドの強度比(I₁₄₈₀/I₁₆₀₀)を表1に示す。また、X線回折から導かれた層間距離を表1に示す。

【0096】得られたミルド化表面黒鉛化炭素繊維にPTFE(ポリテトラフルオロエチレン)を3%添加し、プレスロールでシート化した。得られたシートをニッケルメッシュに圧着して負極とし、正極及び参照極には金属リチウム薄を用いた三極セルで評価した。

【0097】この三極セルの電解液は、エチレンカーボネート(EC)/ジメチルカーボネート(DMC)を容積比1/1で混合した混合溶媒に、電解質として過塩素酸リチウムを1Mになるように溶解して調製した。

【0098】なお、充放電の測定は電位範囲0～2V(vsLi/Li⁺)とし、定電流(100mA/g)定電圧(0.01V)充電、定電流(100mA/g)放電にて10サイクルで行った。

20 【0099】得られた結果を表1に示す。

【0100】

【実施例2】ニッケル(II)アセチルアセトナート2水和物(Ni(C₅H₇O₂)₂·2H₂O)2.00gをメチルエチルケトン200gに溶解した。得られた溶液に実施例1と同様にして調製されたミルド化炭素繊維(D)を2.00g添加し攪拌した後、溶液から分離したミルド化炭素繊維(D)から溶媒を乾燥除去して、ミルド化炭素繊維(D)100重量部に対して、ニッケル重量換算にて20重量部の量でニッケル(II)アセチルアセトナートを含むミルド化炭素繊維の混合物を得た。

30

【0101】得られた混合物を用いる以外は、実施例1と同様にして、ミルド化表面黒鉛化炭素繊維を調製した。このミルド化表面黒鉛化炭素繊維を用い、実施例1と同様にして、ラマンバンドの強度比(I₁₄₈₀/I₁₆₀₀)を算出し、またX線回折から導かれた層間距離を求め、さらに負極を調製して評価した。

【0102】得られた結果を表1に示す。

【0103】

【実施例3】メソフェーズピッチを出発原料として、公知の方法により熔融紡糸してピッチ繊維フェルトを調製し、これを不融化した後、得られた不融化ピッチ繊維フェルトを750℃で炭化して、目付420g/m²の炭素繊維フェルトを製造した。

【0104】この炭素繊維フェルトを、ジェットミル粉砕機で粉砕し、平均粒径16.5μm、アスペクト比2.1のミルド化炭素繊維(E)を得た。硝酸ニッケル(II)六水和物(Ni(NO₃)₂·6H₂O)0.99gをエタノール200gに溶解した。得られた溶液にミルド化炭素繊維(E)を2.00g添加し攪拌した後、溶液から分離したミルド化炭素繊維(E)から溶媒を乾燥

50

除去して、ミルド化炭素繊維(E)100重量部に対して、ニッケル重量換算にて10重量部の量で硝酸ニッケル(II)を含むミルド化炭素繊維の混合物を得た。

【0105】得れた混合物を用いる以外は、実施例1と同様にして、ミルド化表面黒鉛化炭素繊維を調製した。このミルド化表面黒鉛化炭素繊維を用い、実施例1と同様にして、ラマンバンドの強度比(I_{1480}/I_{1600})を算出し、またX線回折から導かれた層間距離を求め、さらに負極を調製して評価した。

【0106】得られた結果を表1に示す。

【0107】

【実施例4】ニッケル(II)アセチルアセトナート2水和物($Ni(C_5H_7O_2)_2 \cdot 2H_2O$)1.00gをメチルエチルケトン200gに溶解した。得られた溶液に実施例1と同様にして調製されたミルド化炭素繊維(D)を2.00g添加し攪拌した後、溶液から分離したミルド化炭素繊維(D)から溶媒を乾燥除去して、ミルド化炭素繊維(D)100重量部に対して、ニッケル重量換算にて5重量部の量でニッケル(II)アセチルアセトナートを含むミルド化炭素繊維の混合物を得た。

【0108】次に、この混合物を、窒素雰囲気下、700℃で10hr熱処理した後、5%塩酸水溶液にてニッケルを溶出させてミルド化表面黒鉛化炭素繊維を得た。このミルド化表面黒鉛化炭素繊維を用い、実施例1と同様にして、ラマンバンドの強度比(I_{1480}/I_{1600})を算出し、またX線回折から導かれた層間距離を求め、さらに負極を調製して評価した。

【0109】得られた結果を表1に示す。

【0110】

【実施例5】塩化コバルト(II)($CoCl_2$)0.22gをエタノール200gに溶解した。得られた溶液に実施例1と同様にして調製されたミルド化炭素繊維(D)を2.00g添加し攪拌した後、溶液から分離したミルド化炭素繊維(D)から溶媒を乾燥除去して、ミルド化炭素繊維(D)100重量部に対して、コバルト重量換算にて5重量部の量で塩化コバルト(II)を含むミルド化炭素繊維の混合物を得た。

【0111】得れた混合物を用いる以外は、実施例4と同様にして、ミルド化表面黒鉛化炭素繊維を調製した。このミルド化表面黒鉛化炭素繊維を用い、実施例1と同様にして、ラマンバンドの強度比(I_{1480}/I_{1600})を算出し、またX線回折から導かれた層間距離を求め、さらに負極を調製して評価した。

【0112】得られた結果を表1に示す。

【0113】

【実施例6】コバルト(II)アセチルアセトナート・2水和物($Co(C_5H_7O_2)_2 \cdot 2H_2O$)1.21gをメチルエチルケトン200gに溶解した。得られた溶液に実施例1と同様にして調製されたミルド化炭素繊維(D)を2.00g添加し攪拌した後、溶液から分離し

たミルド化炭素繊維(D)から溶媒を乾燥除去して、ミルド化炭素繊維(D)100重量部に対して、コバルト重量換算にて10重量部の量でコバルト(II)アセチルアセトナートを含むミルド化炭素繊維の混合物を得た。

【0114】得れた混合物を用いる以外は、実施例4と同様にして、ミルド化表面黒鉛化炭素繊維を調製した。このミルド化表面黒鉛化炭素繊維を用い、実施例1と同様にして、ラマンバンドの強度比(I_{1480}/I_{1600})を算出し、またX線回折から導かれた層間距離を求め、さらに負極を調製して評価した。

【0115】得られた結果を表1に示す。

【0116】

【比較例1】ミルド化炭素繊維(D)をそのまま、窒素雰囲気下、1200℃で10hr熱処理し、ミルド化炭素繊維(A')を得た。

【0117】このミルド化炭素繊維を用い、実施例1と同様にして、ラマンバンドの強度比(I_{1480}/I_{1600})を算出し、またX線回折から導かれた層間距離を求め、さらに負極を調製して評価した。得られた結果を表1に示す。

【0118】

【比較例2】ミルド化炭素繊維(D)をそのまま、窒素雰囲気下、1000℃で10hr熱処理し、ミルド化炭素繊維(A')を得た。

【0119】このミルド化炭素繊維を用い、実施例1と同様にして、ラマンバンドの強度比(I_{1480}/I_{1600})を算出し、またX線回折から導かれた層間距離を求め、さらに負極を調製して評価した。得られた結果を表1に示す。

【0120】

【比較例3】ミルド化炭素繊維(D)をそのまま、窒素雰囲気下、700℃で10hr熱処理し、ミルド化炭素繊維(A')を得た。

【0121】このミルド化炭素繊維を用い、実施例1と同様にして、ラマンバンドの強度比(I_{1480}/I_{1600})を算出し、またX線回折から導かれた層間距離を求め、さらに負極を調製して評価した。得られた結果を表1に示す。

【0122】

【比較例4】ミルド化炭素繊維(E)をそのまま、窒素雰囲気下、1000℃で10hr熱処理し、ミルド化炭素繊維(A')を得た。

【0123】このミルド化炭素繊維を用い、実施例1と同様にして、ラマンバンドの強度比(I_{1480}/I_{1600})を算出し、またX線回折から導かれた層間距離を求め、さらに負極を調製して評価した。得られた結果を表1に示す。

【0124】

【比較例5】ミルド化炭素繊維(E)をそのまま、窒素雰囲気下、700℃で10hr熱処理し、ミルド化炭素繊維

維(A')を得た。

【0125】このミルド化炭素繊維を用い、実施例1と同様にして、ラマンバンドの強度比(I_{1480}/I_{1600})を算出し、またX線回折から導かれた層間距離を求め、*

表 1

*さらに負極を調製して評価した。得られた結果を表1に示す。

【0126】
【表1】

	放電容量 (mAh/g)		ラマンスペクトル 強度比 (I_{1480}/I_{1600})	X線回折 層間距離 Å
	1サイクル目	10サイクル目		
実施例1	292	289	0.39	3.503
実施例2	288	288	0.34	3.498
実施例3	274	274	0.40	3.501
実施例4	371	369	0.40	3.613
実施例5	364	362	0.41	3.610
実施例6	351	348	0.38	3.614
比較例1	241	95	0.51	3.469
比較例2	269	70	0.55	3.500
比較例3	354	41	0.61	3.610
比較例4	265	90	0.54	3.497
比較例5	344	55	0.59	3.611

【0127】表1に示されるように、ミルド化炭素繊維(D)、(E)を、触媒作用を有する金属を含む金属化合物を共存させず、熱処理して得たミルド化炭素繊維(A')を用いて調製された比較例1～5の負極では、いずれも1サイクル目は比較的に高容量であるものの、10サイクル目の放電容量が大きく低下している。一方、ミルド化表面黒鉛化炭素繊維を用いて調製された実施例1～6の負極の場合は、いずれも1サイクル目が比較的に高容量であり、かつ10サイクル目の放電容量もほとんど低下しておらず、サイクル特性の向上が明らかに見られた。

【0128】表1で示されるラマンバンドの強度比(I_{1480}/I_{1600})からも明らかなように、実施例1～6のミルド化表面黒鉛化炭素繊維の表面部(約2μmの厚さ)は、比較例1～5のミルド化炭素繊維の表面部と比較して、より表面の黒鉛化が進行している。 ※

※【0129】しかしながら、繊維の表面から中心軸に向かう深さが2μmより大きな内部に関しては、実施例1～6のラマンバンドの強度比(I_{1480}/I_{1600})は、同じ炭化温度で処理した比較例1～5のミルド化炭素繊維のものと略同一であった。したがって、ミルド化表面黒鉛化炭素繊維の内部と、従来のミルド化炭素繊維との間に黒鉛化の進行度合いにおける差異はない。また、この結果から、本発明の効果を奏するには、約2μmの厚さの表面を黒鉛化することによって十分であることが判る。

【0130】また、実施例1～6で得たミルド化表面黒鉛化炭素繊維と、比較例1～5のミルド化炭素繊維のX線回折測定を行い、公知の方法で材料全体の黒鉛化の進行度合いを評価した。その結果、熱処理温度が同一のミルド化表面黒鉛化炭素繊維と、比較例1～5のミルド化炭素繊維とは、全体の黒鉛化の進行度合いにほとんど違いは認められ得なかった。